

**FILTER FOR COLLECTING DIESEL PARTICULATE**

Patent Number: JP1199613  
Publication date: 1989-08-11  
Inventor(s): AONO NORIHIKO; others: 02  
Applicant(s): CATALER KOGYO KK  
Requested Patent: ☐ JP1199613  
Application Number: JP19880022569 19880202  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D39/14; B01J23/86  
EC Classification:  
Equivalents: JP2094858C, JP8002408B

**Abstract**

**PURPOSE:** To prevent the formation of the solid soln. of a carrier coating layer and a metallic catalyst coating film by providing a metal oxide coating layer of a spinel structure having a specified composition on the collecting surface of a particulate filter, and forming a layer of copper or a copper compd. thereon.

**CONSTITUTION:** The coating layer of the metal oxide having a spinel structure expressed by  $AB_2O_4$  (A is a bivalent metal, and B is Al or Cr) is formed on the collecting surface of a particulate filter. A layer of copper or a copper compd. is formed on the coating layer to obtain a Diesel particulate collecting filter. The coating layer of the metal oxide having a spinel structure can be formed by crushing a metal oxide having a spinel structure, preparing a slurry consisting essentially of the crushed oxide, coating the filter with the slurry, and calcining the slurry.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-199613

⑤ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月11日

B 01 D 39/14  
B 01 J 23/86  
// C 04 B 41/90  
F 01 N 3/02

3 2 1

B-6703-4D  
A-8017-4G  
C-7412-4G  
A-7910-3G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ディーゼルパティキュレート捕集用フィルタ

⑯ 特 願 昭63-22569

⑰ 出 願 昭63(1988)2月2日

⑱ 発 明 者 青 野 紀 彦 静岡県小笠郡大東町入山瀬1630  
⑱ 発 明 者 山 田 幸 村 静岡県榛原郡榛原町静波1081-1  
⑱ 発 明 者 佐 藤 真 康 静岡県小笠郡大東町大坂417  
⑲ 出 願 人 キヤクラー工業株式会社 静岡県小笠郡大東町千浜7800番地  
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ディーゼルパティキュレート捕集用フィルタ

## 2. 特許請求の範囲

パティキュレートフィルタの捕集表面に  $AB_2O_4$  (Aは2価の金属、BはAlまたはCr) で表されるスピネル構造を有する金属酸化物の被覆層を形成し、さらに、その上層に銅または銅化合物層を形成してなることを特徴とするディーゼルパティキュレート捕集用フィルタ。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれるパティキュレートを捕集し、これを燃焼するために用いられるディーゼルパティキュレート捕集装置のディーゼルパティキュレート捕集用フィルタに関する。

## 〔従来の技術及びその問題点〕

ディーゼルエンジンから排出されるパティキュレートは、人体及び環境に有害であることが知ら

れており、その排出量を低減する努力がなされている。その一つとしてパティキュレートをフィルタ内に捕集して燃焼させる装置が多く検討されている。このパティキュレート捕集装置は、セラミックフィルタまたはハニカムフィルタ等のディーゼルパティキュレート捕集用フィルタと、その上流側端面に近接して取付けられるヒータ、バーナ等の着火装置からなり、ディーゼルエンジンの排気系に取付けて用いられる。ディーゼルエンジンの排ガスが比較的低温であるのに対し、パティキュレートの燃焼には600℃以上の高温を要するので、ヒータ、バーナ等の外部着火装置を用いて前記フィルター上のパティキュレートを燃焼させることが必要である。

この燃焼の際、着火性、燃焼伝播性を向上させるため一般的に触媒を用いる。前記触媒の成分としては、Cu、Agのような高熱伝導率を有するものが使用されている。しかしながら、前記触媒は高温で使用されると触媒能が下がり、再生性が悪くなる。これを防ぐためにアルミナ等の高耐熱、

高比表面積を有する触媒担体をフィルタ材に被覆し、その上に金属触媒被膜を被覆する等の処置がなされているが十分な結果は得られていない。例えばCuは、新品時には良好な再生性を示すが、高温雰囲気さらされると、アルミナ層に拡散して固溶し、銅アルミネートを形成して再生性が低下するという問題がある。また、担体被覆層がないと、フィルタ表面上に保持されなければならないCuが高温で容易にフィルタ材内に拡散し、著しく性能の低下を招く原因となる。

ディーゼルパティキュレート捕集用フィルタの再生性を向上するための触媒成分として特開昭55-24597号公報には白金族金属触媒、特開昭58-109139号公報にはCu、Mn、V等の金属触媒成分が開示されており、また、特開昭61-252821号公報にはCuとAgのメッキにより再生性を向上する効果があることが開示されているが、いずれも満足する結果は得られていない。

本発明は上記従来技術の問題点に鑑みてなされ

たもので、担体被覆層と金属触媒被膜の固溶を防ぎ、再生性の高いディーゼルパティキュレート捕集用フィルタを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、前記パティキュレート捕集用フィルタにおいてフィルタ材表面に一般式 $AB_2O_4$ なるスピネル型構造を有する金属酸化物の被覆層を形成し、その上層に銅または銅化合物からなる層(触媒層)を形成することを特徴とする。

前記スピネル型構造を有する金属酸化物( $AB_2O_4$ )において、BはAlまたはCrであり、特にAlが好ましい。またAは2価の金属であり、Sr、Cu、Mo、Mn、Fe、Co、Ni、Znからなる群のうち少なくとも1つを用いることが好ましい。

前記スピネル構造を有する金属酸化物の被覆層は、スピネル構造を有する金属酸化物を粉砕し、これを主成分とするスラリーを調製して前記フィルタ上に被覆した後に焼成することによって形成させてもよいし、または、焼成することによりス

ピネル構造を有する金属酸化物を形成する金属Aの化合物(例えば、酸化物)と金属Bの化合物(例えば酸化物)との混合物から主に成るスラリーを、前記フィルタ上に被覆した後焼成して形成させてもよい。

前記銅化合物としては、CuO、 $CuCr_2O_4$ が好ましい。

また、前記スラリー中に結合剤及びpH調整剤として硝酸アルミニウム及びアルミナゾル等を加えてもよい。

〔実施例〕

以下に本発明の実施例を示し本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

マグネシア粉末、アルミナ粉末を主成分とし、硝酸アルミニウム、アルミナゾル及び蒸溜水から成るスラリーを調製し、直径30mm、長さ50mmの円筒状ハニカムフィルタ(コーディエライト製)のフィルタ捕集表面上に、前記スラリーをディップ法を用いて均一に被覆した。前記スラリーにお

いてマグネシア粉末とアルミナ粉末の混合モル比は1:2とし、平均粒径は共に $5\mu m$ であった。また固形分割率は30重量%とした。次にスラリーで被覆したハニカムフィルタを1000℃で焼成して $MgAl_2O_4$ スピネル層を形成させた。この被覆層の形成量はハニカムフィルタ容量1ℓ当たり50gとした。前記焼成したフィルタにおいてアルミナとマグネシアの約80%以上が反応して $MgAl_2O_4$ のスピネル構造を形成していることをX線回折によって確認した。その後スピネル層を形成したフィルタを市販の無電解銅メッキ液に浸漬し、銅メッキを行なった。このとき銅メッキの量はフィルタ容量1ℓに対し20gとなるようにした。

#### 実施例2

$ZnAl_2O_4$ 粉末を主成分とし、アルミナゾル、硝酸アルミニウム、硝酸亜鉛及び蒸溜水からなるスラリーをボールミルを用いて十分粉砕した後、実施例1と同様にしてハニカムフィルタ(コーディエライト製)のフィルタ捕集表面に被

覆した。次に700℃で焼成して $ZnAl_2O_4$ スピネル層を形成させ、実施例1と同様に無電解銅メッキを行なった。前記 $ZnAl_2O_4$ 粉末は、アルミナ粉末に対し酸化亜鉛粉末を1:2のモル比で混合し、マルメライザー（錠剤成形機）により3mmの直径を有するペレットに成形し、1000℃以上で加熱焼結して $ZnAl_2O_4$ スピネル構造を形成させたものを粉砕して用いた。

#### 実施例3

酸化鉄ゾルとアルミナゾルを混合し、実施例1と同様にしてハニカムフィルタに被覆した。次に前記フィルタを1100℃で焼成し、スピネル構造を有する $FeAl_2O_4$ の被覆層を形成させた後、実施例1と同様にして無電解銅メッキを行なった。前記酸化鉄ゾルとアルミナゾルは含有するFeとAlのモル比を1:1とした。

#### 実施例4

硝酸銅と硝酸アルミニウム溶液をアンモニア水を用いてpH5.5に調整し得られたゲルを静置、熟成させ、蒸留水で稀釈したものを実施例と

ミニウム、蒸留水から成るスラリーを、ディップ法を用いて実施例1と同様にしてフィルタに被覆した。前記フィルタを700℃で約3時間焼成し、フィルタ上にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成させた。次に実施例1と同様にして無電解銅メッキを行なった。

実施例2～7および比較例1のアルミナ層のスピネル構造の定性は実施例と同様のX線回折によって確認した。

#### 比較例2

実施例1と同様のハニカムフィルタに、実施例1と同様にして無電解銅メッキを行なった。

上記に示す実施例1～7及び比較例1, 2のフィルタを排気量2400ccの過流室式のディーゼルエンジンの排気系に取付け（同時に12本取付けることができる。）回転数2000回転/分、トルク1kg・mの条件で2時間15分運転し、フィルタ1個当たり0.6～0.65gのパティキュレートが付着させた。

次に、フィードガス予熱部を有し、フィルタ位置の上流側端面にパティキュレートに着火するた

同様にしてフィルタに被覆した。次に前記フィルタを930℃で焼成しスピネル構造を有する $CuAl_2O_4$ 層を形成させた後、実施例1と同様にして無電解銅メッキを行なった。前記硝酸銅と硝酸アルミニウム溶液は焼成後のモル比Cu:Alが1:2となるように調整した。

#### 実施例5～7

実施例1と同様にして、ストロンチウム、コバルト、ニッケルの酸化物の粉末に、各々モル比が1:2のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を混合したものを主成分とし、アルミナゾル、硝酸アルミニウム及び蒸留水を混合したスラリーを調製し、フィルタに被覆した。次に前記フィルタを900～1200℃で焼成し、各々スピネル構造を持つ $SrAl_2O_4$ 、 $CoAl_2O_4$ 、 $NiAl_2O_4$ を80%以上含む被覆層を形成させた後、実施例1と同様にして無電解銅メッキを行ない、各々実施例5、6、7とした。

#### 比較例1

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末、アルミナゾル、硝酸アル

めのヒータを設置したパティキュレート捕集用実験装置に前記フィルタを組入れ、N<sub>2</sub> 4.5ℓ/分、O<sub>2</sub> 0.5ℓ/分のガス流量下でヒーターに通電してパティキュレートの燃焼率を測定した。なお、燃焼率の測定はヒータに接近したフィルタ側端部の温度をヒータ通電量によって3段階に変化させ各々の燃焼率を測定した。測定は、まずフィルタが新品時のパティキュレートの燃焼率を測定した後、電気炉内で1000℃で3時間加熱処理し前述の方法と同様にして燃焼率を測定した。その結果を第1表に示す。

BEST AVAILABLE COPY

第 1 表  
各フィルタのバティキュレート燃焼率(%)

項目		フィルタ端面加熱温度 (°C)						
		325	350	375	550	575	600	625
実施例 1	新 品	8	77	85				
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				37	62	83	
実施例 2	新 品	8	75	83				
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				29	57	82	
実施例 3	新 品	7	69	80				
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				25	44	69	
実施例 4	新 品	9	72	77				
CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				42	60	80	
実施例 5	新 品	7	67	78				
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				22	54	72	
実施例 6	新 品	10	71	77				
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				31	61	77	
実施例 7	新 品	10	70	81				
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				37	59	72	
比較例 1	新 品	12	76	87				
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cuメッキ	加熱処理後				15	30	48	
比較例 2	新 品	5	59	63				
コート剤ナシ	加熱処理後					12	24	49

各フィルタとも新品時はほぼ同等のバティキュレート燃焼率を示したが、1000℃、3時間の加熱処理後では、比較例1、2に比べ実施例1～7が非常に優れていることが確認された。

加熱処理後の各フィルタのX線回折図から、比較例1では触媒成分であるCuがアルミナと固溶してCuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を形成していることが確認され、一方実施例1～7ではフィルタ上の銅がCuOとしてスピネル構造を持つ被覆層上部に保持されていることが明らかになった。また、比較例2ではCuが加熱によってコーディエライト質のフィルタ材内に拡散し、フィルタ捕集表面上にはほとんど確認されなかった。

#### [発明の効果]

本発明のディーゼルバティキュレート捕集用フィルタは、フィルタ捕集表面に、スピネル構造を有する触媒担体被覆層を形成させた上に触媒金属被膜を被覆することにより、触媒担体被覆層と触媒金属被膜の固溶を防ぎ、加熱による触媒の劣化を防止している。したがって、本発明のディーゼ

ルバティキュレート捕集用フィルタは、従来のフィルタに比べて再生性が高いものである。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦